

(12) NACH DEM VERFAHREN ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



10/532625



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
21. Mai 2004 (21.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/042208 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: F01N 3/20,  
B01D 53/94

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2003/003562

(22) Internationales Anmeldedatum:  
27. Oktober 2003 (27.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 51 588.3 6. November 2002 (06.11.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): ROBERT BOSCH GMBH [DE/DE]; Postfach 30 02  
20, 70442 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHALLER, Jo-  
hannes [DE/DE]; Poststr. 34, 71229 Leonberg (DE).

BUERGLIN, Markus [DE/DE]; Breslauer Str. 4, 71254  
Ditzingen (DE). ULLMANN, Ilona [DE/DE]; Lilien-  
thalstr. 13, 71254 Ditzingen (DE). BIEDER, Gudrun  
[DE/DE]; Hindenburgstr. 7, 72770 Denkendorf (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: ROBERT BOSCH GMBH;  
Postfach 30 02 20, 70442 Stuttgart (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

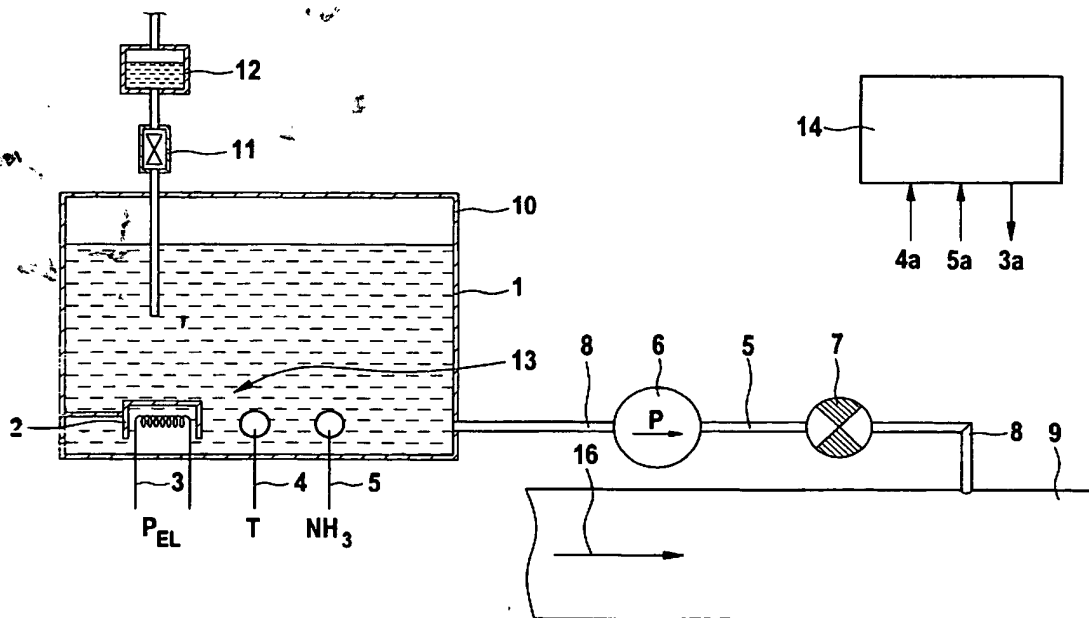
Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: DEVICE FOR THE SECONDARY TREATMENT OF THE EXHAUST GAS OF AN INTERNAL COMBUSTION  
ENGINE

(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG ZUR NACHBEHANDLUNG DES ABGASES EINER BRENNKRAFTMASCHINE



(57) Abstract: The invention relates to a method and a device for the secondary treatment of the exhaust gas of an internal combustion engine, whereby a liquid is used as an auxiliary agent for said secondary treatment. According to the invention, a partial chemical conversion of the auxiliary agent into a substance reducing the freezing point of the liquid is triggered, at least temporarily, when the temperature of the liquid falls short of a critical value.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2004/042208 A1



*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

---

**(57) Zusammenfassung:** Es wird ein Verfahren bzw. eine Vorrichtung zur Nachbehandlung des Abgases einer Brennkraftmaschine vorgeschlagen, bei dem bzw. bei der eine Flüssigkeit als Hilfsmittel zum Nachbehandeln verwendet wird, wobei zumindest zeitweise eine teilweise chemische Umwandlung des Hilfsmittels in einen den Gefrierpunkt der flüssigkeitsabsenkenden Stoff angeregt wird, wenn die Temperatur der Flüssigkeit einen kritischen Wert unterschreitet.

10/532625

5

10 Vorrichtung zur Nachbehandlung des Abgases einer Brennkraftmaschine

## Stand der Technik

15 Die Erfindung geht aus von einem Verfahren bzw. einer Vorrichtung zur  
Nachbehandlung des Abgases einer Brennkraftmaschine nach der Gattung der  
unabhängigen Ansprüche. Aus der DE 199 35 920 ist bereits ein derartiges Verfahren  
bzw. eine derartige Vorrichtung bekannt, bei der zur Vermeidung des Gefrierens einer  
Harnstoff-Wasser-Lösung bei  $-11^{\circ}\text{C}$  Heizrohre im Reduktionsmittelvorratsbehälter  
20 vorgesehen sind, so dass bei Reduktionsmitteltemperaturen unterhalb von  $20^{\circ}\text{C}$  eine  
Heizung des Reduktionsmittelvorratsbehälters erfolgen kann.

## Vorteile der Erfindung

25 Das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die erfindungsgemäße Vorrichtung mit den  
kennzeichnenden Merkmalen der unabhängigen Ansprüche haben dem gegenüber den  
Vorteil, unter gezielter Ausnutzung einer Umwandlungsreaktion, insbesondere einer  
Zersetzungsreaktion, des Hilfsmittels eine Gefrierpunktabenkung der Flüssigkeit zu  
erzielen, ohne im zeitlichen Mittel eine nennenswerte Temperaturerhöhung des  
Flüssigkeitssystems in Kauf nehmen zu müssen. Es muss bei tiefen Außentemperaturen  
30 nicht mehr ständig nachgeheizt werden, da nach einer gezielten chemischen Umsetzung  
auch bei tiefen Temperaturen keine Eisbildung mehr stattfindet und die Heizung nicht in  
Betrieb genommen werden muss, solange die Konzentration des aus der  
Umwandlungsreaktion entstehenden Stoffs in der Flüssigkeit hinreichend groß ist.

Durch die in den abhängigen Ansprüchen aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen der in den unabhängigen Ansprüchen angegebenen Verfahren bzw. Vorrichtungen möglich.

5        Besonders vorteilhaft ist es, die Anregung in einem Teilbereich des im Tank bzw. in Leitungen enthaltenen Flüssigkeitsvolumens durchzuführen, so dass eine effektive Anreicherung der Flüssigkeit mit dem Stoff erzielt wird, ohne die Durchschnittstemperatur der Flüssigkeit nennenswert zu erhöhen.

10       In einfacher Weise kann vorgesehen sein, die gezielte Zersetzung von Harnstoff zu Ammoniak auszunutzen, um trotz niedriger Außentemperaturen und trotz nur unwesentlicher Temperaturerhöhung der Flüssigkeit im zeitlichen und räumlichen Mittel die Gefahr eines Einfrierens und damit einhergehend die Gefahr einer Beschädigung von Leitungen und/oder von weiteren Systemkomponenten zu unterbinden.

15       Weitere Vorteile ergeben sich aus weiteren in den abhängigen Ansprüchen und in der Beschreibung genannten Merkmalen.

Zeichnung

20       Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in der Zeichnung dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Die Figur 1 zeigt eine Anordnung zur selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden im Abgas einer Brennkraftmaschine.

25       Beschreibung der Ausführungsbeispiele

30       In der einzigen Figur 1 stellt die Abgasleitung 9 die Abgasleitung einer Brennkraftmaschine, insbesondere einer Dieselmotorkraftmaschine eines Kraftfahrzeugs, dar. Das Abgas 16 strömt von der Brennkraftmaschine her kommend durch die Abgasleitung 9, passiert eine mit der Abgasleitung 9 verbundene Harnstoff-Wasser-Lösungs-Leitung (HWL-Leitung) 8 und erreicht schließlich einen nicht näher dargestellten Katalysator zur selektiven katalytischen Reduktion von im Abgas enthaltenen Stickoxiden. Hinter dem SCR-Katalysator („SCR“ = „selective catalytic reduction“) strömt das Abgas über weitere nicht näher dargestellte Einrichtungen wie  
35       beispielsweise weitere Katalysatoreinrichtungen und/oder einen Schalldämpfer ins Freie. Die HWL-Leitung 8 ist an dem in die Abgasleitung mündenden Bereich

gegenüberliegenden Ende mit einem Harnstoff-Wasser-Lösungs-Tank 10 verbunden. Zwischen dem Tank 10 und der Abgasleitung 9 ist in der Leitung 8 eine Pumpe 6 sowie zwischen der Pumpe 6 und der Abgasleitung 9 ein getaktet ansteuerbares Dosierventil 7 angeordnet. Im Tank 10 befindet sich eine Harnstoff-Wasser-Lösung (HWL) mit einem Gewichtsanteil von beispielsweise 32,5 % Harnstoff. In einem Teilvolumen 13 des Tanks 10, das im vorliegenden Ausführungsbeispiel im unteren Bereich des Tanks angesiedelt ist, befindet sich eine elektrische Heizung 3; die Zufuhr elektrischer Leistung zur Heizung der HWL in dem Teilvolumen ist schematisch mit den Buchstaben  $P_{EL}$  gekennzeichnet. Die als elektrische Heizspirale ausgeführte Heizung 3 ist nach oben hin zur Oberfläche der Harnstoff-Wasser-Lösung im Tank mit einem Abgrenzungselement 2, das am Seitenbereich des Tanks befestigt ist, begrenzt. Diese Begrenzung dient zur Abgrenzung des Bereichs, in dem eine wesentliche Beheizung bzw. Temperaturerhöhung der Flüssigkeit im Tank erfolgen kann. Lateral zum Abgrenzungselement und diesem benachbart sind sowohl ein Temperatursensor 4 als auch ein Ammoniaksensor 5 angeordnet, um in dem beheizbaren Teilvolumen sowohl die Temperatur als auch die Ammoniakkonzentration zu bestimmen. Oberhalb des Flüssigkeitspegels der Harnstoff-Wasser-Lösung ist der mit einer nicht näher dargestellten Verschlusseinrichtung verschließbare Tank 10 mit einem Überdruckventil 11 ausgerüstet, über das überschüssiger Gasdruck über eine nachgeordnete Waschflasche 12 entweichen kann. Desweiteren ist ein elektronisches Steuergerät 14 vorgesehen, das unter anderem die an sich bekannten Funktionen der Dosierung der Harnstoff-Wasser-Lösung in den Abgastrakt in Abhängigkeit von Motor bzw. Abgasparametern, die in nicht näher dargestellter Weise dem Steuergerät nach der Messung am Motor bzw. im Abgastrakt zugeführt werden, berechnet. Darüber hinaus ist dieses Steuergerät 14 zur Auswertung eines Temperatursignals 4a mit dem Temperatursensor 4 und zur Auswertung eines Ammoniakkonzentrationssignals 5a mit dem Ammoniaksensor 5 verbunden. Über eine Steuersignalleitung 3a kann beispielsweise eine nicht näher dargestellte Leistungstransistorschaltung angesteuert werden zur Regelung der elektrischen Heizleistung der elektrischen Heizung 3.

Die Pumpe bzw. das Dosierventil 7 werden über nicht näher dargestellte Ansteuerleitungen, die mit dem Steuergerät 14 verbunden sind, angesteuert, um in an sich bekannter Weise dem Abgas 16 in dosierter Form eine Harnstoff-Wasser-Lösung zuzuführen, um im nachfolgenden nicht näher dargestellten Entstickungskatalysator eine Reduktion von im Abgas enthaltenen Stickoxiden nach dem Verfahren der selektiven katalytischen Reduktion zu erzielen. Hierbei wird im Abgastrakt aus der dem Abgastrakt

zugeführten Harnstoff-Wasser-Lösung Ammoniak gewonnen, das an dem SCR-Katalysator mit den Stickoxiden selektiv zu Stickstoff und Wasser reagiert. Zusätzlich zur vollständigen Umwandlung von Harnstoff-Wasser-Lösung in Ammoniak im Bereich des Abgastraktes ist erfindungsgemäß vorgesehen, in einem Teilbereich des Harnstoff-Wasser-Lösungs-Systems aus Tank 1, Leitung 8, Pumpe 6 und Dosierventil 7 eine zeitweise begrenzte und teilweise Zersetzungsreaktion von Harnstoff zu Ammoniak anzuregen, indem im Teilvolumen 13 des Tanks 10 die Harnstoff-Wasser-Lösung auf eine Zersetzungstemperatur in einem Bereich über 60°C erhitzt wird. Die zeitliche Ausdehnung der Inbetriebnahme der elektrischen Heizung und die Heizungsleistung wird mittels des Steuergeräts 14 in Abhängigkeit von dem im Teilvolumen 13 gemessenen Temperatur bzw. Ammoniakkonzentrationswerten gesteuert. Diese Wärmezufuhr erfolgt bei Erreichung bzw. Unterschreiten eines kritischen Temperaturwerts, der in einem Bereich von 0 Grad Celsius bis -11 Grad Celsius, vorzugsweise in einem Bereich von -5 Grad Celsius bis -10 Grad Celsius, liegt. Hierbei wird darauf geachtet, eine hinreichend hohe Ammoniakkonzentration im gesamten Flüssigkeitsvolumen des Harnstoff-Wasser-Lösungs-Systems zu gewährleisten, um eine hinreichend hohe Gefrierpunktabenkung zu erzielen, so dass nachfolgend eine erneute Erhitzung unterbleiben kann, auch wenn die Temperatur wieder unter den kritischen Wert sinkt. Wenn die Ammoniakkonzentration allerdings so weit abgenommen hat, dass eine hinreichende Gefrierpunktabenkung nicht mehr gewährleistet ist, muss bei Unterschreiten des kritischen Temperaturwerts wieder beheizt werden. Die Ammoniakkonzentration bewegt sich dabei üblicherweise in einem Bereich zwischen 7 und 20 Prozent, so dass eine Gefrierpunktabenkung in einem Bereich von 10K bis 50K resultiert. Insbesondere ist es vorteilhaft, einen Wert von ca. 7 bis 15 Volumenprozent Ammoniak in der Harnstoff-Wasser-Lösung einzustellen, um den Gefrierpunkt der Harnstoff-Wasser-Lösung von -11°C auf -20°C bis -30°C abzusenken. Die Temperatur der Harnstoff-Wasser-Lösung wird im zeitlichen und räumlichen Mittel um 5 K bis 50 K erhöht, und der Druck im Tank steigt nur geringfügig an. Der gegebenenfalls entstehende Überdruck in Folge des aus der Harnstoff-Wasser-Lösung entweichenden Ammoniaks wird durch das Überdruckventil 11 abgeblasen. Bevor der Überdruck ins Freie gelangt, passiert das Gas die Waschflasche 12, durch welche das im Gas enthaltene Ammoniak aus dem entweichenden Gas entfernt werden kann, um die Gefahr einer Belästigung der Umwelt durch austretendes Ammoniak zu minimieren. In 1 l Wasser können bis zu 700 l Ammoniak gelöst werden. Im vorliegenden Ausführungsbeispiel beträgt das Tankvolumen 60 l, so dass das 10-fache des Tankvolumens an reinem Ammoniak bei Umgebungsdruck in 1 l Wasser, das in der Waschflasche 12 enthalten ist, gelöst werden kann. Der Zustand des Wassers in der

Waschflasche wird entweder durch nicht näher dargestellte Vorrichtungen überwacht oder in regelmäßigen Intervallen (beispielsweise nach einer festgelegten Anzahl von Tankfüllungen) ausgetauscht.

5 In einer alternativen Ausführungsform erfolgt das Entweichen von Überdruck aus dem Tank 10 nicht in die Umgebungsluft, sondern in die Abgasleitung hinein, um noch eventuell die Waschflasche 12 passierendes Ammoniak im SCR-Katalysator unschädlich machen zu können und eine zusätzliche Sicherheit zur Vermeidung von Umweltbelästigungen zu gewährleisten. Das Verfahren der gezielten Zersetzung von Harnstoff zu Ammoniak im Bereich des HWL-Systems zur Gefrierpunktabenkung kann  
10 in einer verbesserten Ausführungsform eine zusätzliche Messung der Außentemperatur vorsehen, um eine Gefrierpunktabenkung nur dann zu aktivieren, wenn diese notwendig ist, also bei niedrigen Außentemperaturen, insbesondere bei Minusgraden. Die Erhitzung eines Teilbereichs des HWL-Volumens bzw. die Anregung einer Zersetzung von Harnstoff zu Ammoniak in einem Teilbereich des HWL-Systems kann auch in einem  
15 anderen Teil des Systems als im Tank erfolgen. Es ist auch möglich, bei der Verwendung eines mit Harnstoff-Wasser-Lösung gekühlten Einspritzventils als Dosierventil 7 den Kühlmittelstrom der Harnstoff-Wasser-Lösung so stark anzudrosseln, so dass die als Kühlmittel verwendete HWL-Lösung in der gewünschten Weise zur Anregung der Harnstoff-Zersetzung erhitzt wird. Der Ammoniaksensor kann hierbei beispielsweise im  
20 Tank verbleiben während der Temperatursensor im Kühlmittelstrom angeordnet ist. Diese nicht näher dargestellte Alternative, HWL-Lösung auch als Kühlmittel zur Kühlung des abgastraktnah angeordneten Dosierventils zu verwenden unter Vorsehung einer Drosselung des Kühlmittelstroms, kann dahingehend weiter verbessert werden, diese  
25 Drosselung regelbar, insbesondere regelbar in Abhängigkeit von gemessenen HWL-Temperaturwerten bzw. gemessenen Ammoniakkonzentrationswerten, einzustellen. Ferner kann in einer weiteren Ausführungsform das Überdruckventil 11 so ausgeführt sein, dass eine definierte Druckerhöhung im System eingestellt werden kann, wodurch eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichts zwischen Harnstoff und Ammoniak  
30 im System weiter in Richtung des Gases Ammoniak hin erfolgt. Alternativ kann zur lokalen Erhitzung der HWL-Lösung im einem Teilbereich des Tanks 10 oder in einem Teilbereich der Abgasleitung 8 auch ein Standheizungssystem verwendet werden, um die Fahrzeugbatterie zu entlasten, insbesondere dann, wenn die Anregung der Zersetzungsreaktion auch bei längeren Stillstandszeiten, also bei Motorstillstand, erfolgen soll. Das Verfahren bzw. das System kann in weiteren alternativen Ausführungsformen  
35 so ausgelegt bzw. verbessert werden, dass aufgrund eines sich einstellenden

Temperaturgradienten ein Stoffaustausch im System insbesondere zwischen dem erhitzten Teilbereich und dem restlichen Tankbereich gut erfolgen kann, um in relativ kurzen Zeitfenstern durch die lokale Wärmezufuhr insgesamt die gesamte Harnstoff-Wasser-Lösung behandeln zu können bzw. eine schnelle Verteilung des entstehenden Ammoniaks im gesamten System zu gewährleisten. Je besser das System zur Unterstützung einer solchen Konvektion ausgeführt ist, desto geringer ist der Energiebedarf, da sich das entstehende Ammoniak sofort im System verteilt und gelöst bleibt, ohne sofort aus der wässrigen Lösung zu entweichen und damit zur Gefrierpunktabsenkung nicht zur Verfügung zu stehen.

5

10



5

10 Patentansprüche

1. Verfahren zur Nachbehandlung des Abgases einer Brennkraftmaschine, bei dem eine Flüssigkeit als Hilfsmittel zur Nachbehandlung verwendet wird, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest zeitweise eine teilweise chemische Umwandlung des
- 15 Hilfsmittels in einen den Gefrierpunkt der Flüssigkeit absenkenden Stoff angeregt wird, wenn die Temperatur der Flüssigkeit einen kritischen Wert unterschreitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umwandlung des Hilfsmittels erfolgt, bevor das Hilfsmittel in das Abgas eingeführt wird.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit aus einem Tank entnommen und über Leitungen zum Abgas geführt wird, wobei die Anregung in einem Teilbereich des im Tank beziehungsweise in den Leitungen enthaltenen Flüssigkeitsvolumens derart erfolgt, daß sich eine ausreichende Menge des
- 25 Stoffs im Flüssigkeitsvolumen verteilen kann, um eine gleichmäßige Gefrierpunktabenkung zu erzielen.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Anregung durch Wärmezufuhr erfolgt.
- 30 5. Verfahren nach Anspruch 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der Zeit, in der die Wärmezufuhr erfolgt, der Teilbereich der Flüssigkeit auf eine Temperatur über 60 Grad Celsius erhitzt wird.

35

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmezufuhr infolge einer räumlichen Verteilung im Laufe der Zeit nur zur einer geringfügigen Temperaturerhöhung des Flüssigkeitsvolumens führt.

5 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die geringfügige Temperaturerhöhung im Bereich zwischen 5 Kelvin und 50 Kelvin liegt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gefrierpunkt um 10 bis 30 Kelvin abgesenkt wird.

10 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Stoffs in der Flüssigkeit und/oder die Temperatur der Flüssigkeit gemessen wird und daß die Intensität beziehungsweise die Zeitdauer der Anregung in Abhängigkeit von der Konzentration des Stoffs und/oder der Temperatur  
15 eingestellt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Messung der Konzentration bzw. die Messung der Temperatur in dem Teilbereich erfolgt.

20 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Stoff ein in der Flüssigkeit lösliches Gas ist.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Flüssigkeit eine Harnstoff-Wasser-Lösung verwendet wird und daß der Stoff  
25 Ammoniak ist.

13. Vorrichtung zur Nachbehandlung des Abgases einer Brennkraftmaschine, bei der eine Flüssigkeit (1) als Hilfsmittel zur Nachbehandlung verwendet wird, dadurch gekennzeichnet, daß Mittel (2, 3, 4, 5, 3a, 4a, 5a, 14) vorgesehen sind zur zumindest  
30 zeitweisen Anregung einer teilweisen chemischen Umwandlung des Hilfsmittels in einen den Gefrierpunkt der Flüssigkeit absenkenden Stoff, wobei die Mittel derart angeordnet beziehungsweise eingerichtet sind, daß die Anregung erfolgen kann, wenn die Temperatur der Flüssigkeit einen kritischen Wert unterschreitet.

5

10

Vorrichtung zur Nachbehandlung des Abgases einer Brennkraftmaschine

Zusammenfassung

15

Es wird ein Verfahren bzw. eine Vorrichtung zur Nachbehandlung des Abgases einer Brennkraftmaschine vorgeschlagen, bei dem bzw. bei der eine Flüssigkeit als Hilfsmittel zum Nachbehandeln verwendet wird, wobei zumindest zeitweise eine teilweise chemische Umwandlung des Hilfsmittels in einen den Gefrierpunkt der flüssigkeitsabsenkenden Stoff angeregt wird, wenn die Temperatur der Flüssigkeit einen kritischen Wert unterschreitet.

20

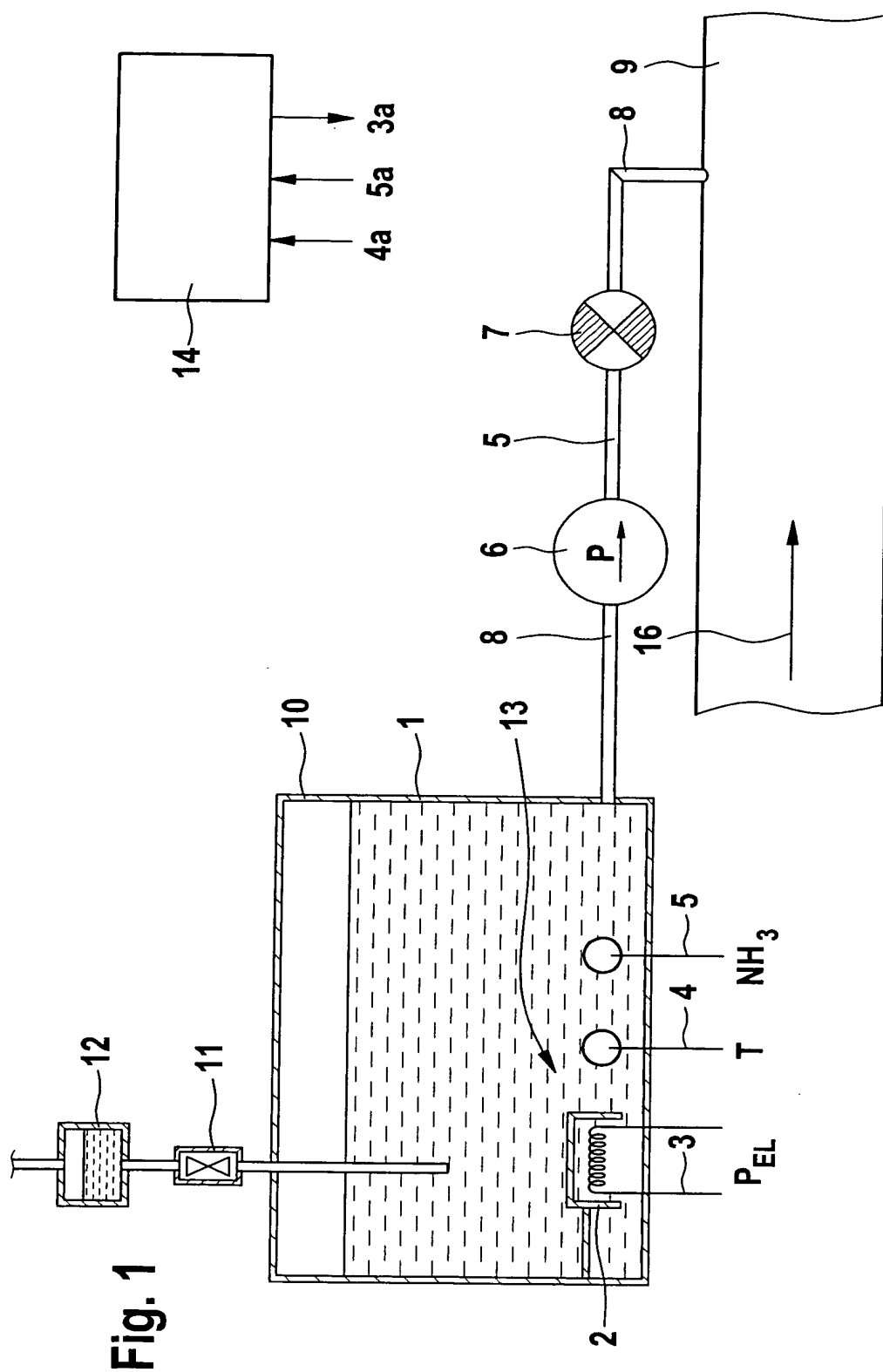


Fig. 1